



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Abstract of EP0206266	Print	Copy	Contact Us	Close
------------------------------	-----------------------	----------------------	----------------------------	-----------------------

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

New radical ion salts of the formula R^{z} in R, R, R and R < 4 > independently for hydrogen, methyl, ethyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, fluorine, chlorine or bromine and whereby R or R and R also third. - Butyl and/or R and R and/or R and R < 4 > together in each case a radical of formula R^{z} it means and where z is 0, 1, 2 or 3 and the ankondensierten aromatic rings are substituted by 1 or 2 chlorines, bromine, methyl and/or Methoxy if necessary, M < m > + for a m-wertiges alkali metal, alkaline earth metal, a transition metal, a tin, a lead, a thallium, an ammonium, a Phosphonium, a Arsonium or a Stibonium, k for 1 to 5, l for 0,1 to 4, m for 1 to 3, n for 0,1 to 4, x for 0 to 2 and y for 0 to 6, whereby k, l, n, x and y also fractional numbers can be and the sum $(l + x) = Nm$ is.

The salts (I) exhibit electric conductivity in the crystalline state. Series of the salts are stable with temperatures around and over 300 DEG C. The salts (I) are among other things to the use as electric half and photoconductors, as electrode or memory material and in electric batteries suitable.

▲ top

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-293962

⑤ Int. Cl.⁴

C 07 C 125/08
C 07 F 1/00
1/08
1/10

識別記号

庁内整理番号

6785-4H
B-7457-4H
7457-4H
7457-4H

④ 公開 昭和61年(1986)12月24日

7457-4H ※審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑥ 発明の名称 ラジカルイオン塩

⑦ 特 願 昭61-136370

⑧ 出 願 昭61(1986)6月13日

優先権主張 ⑨ 1985年6月21日 ⑩ 西ドイツ (D E) ⑪ P352232, 8

⑫ 発 明 者 ジークフリート・ヒューニツヒ ドイツ連邦共和国8700ゲルツブルク・ミットレーラー・ノイベルクウエーク16

⑬ 発 明 者 アレキサンダー・アウミユラー ドイツ連邦共和国6700ルードウイツヒスハーフェン・ブレクロツホシュトラッセ9

⑭ 発 明 者 ベーター・エルク ドイツ連邦共和国8708ゲルブルン・パウルーエーリツヒースシュトラッセ14

⑮ 出 願 人 バスフ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 6700 ルードウイツヒスハーフェン
カール ボツシユ ストラッセ 38

⑯ 代 理 人 弁理士 小林 正雄
最終頁に続く

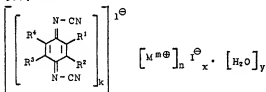
明 細 書

発 明 の 名 称

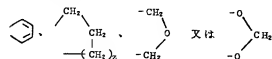
ラジカルイオン塩

特 許 請 求 の 範 囲

1. 次 式



(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は互いに無関係に水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、弗素原子、塩素原子又は臭素原子を意味し、ただしR¹又はR¹及びR²は三級ブチル基であつてもよく、及び/又はR¹及びR²及び/又はR³及びR⁴はそれぞれ一緒になつて次式



の基を意味してもよく、zは0、1、2又は3であり、さらに縮合芳香族環は1又は2個の塩素原子、臭素原子、メチル基及び/又はメトキシ基により置換されていてもよく、M^{m⊕}はz価のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、すず、鉛、タリウム、アンモニウム、ホスホニウム、アルミニウム又はスチボニウムのイオンであり、kは1ないし5、1は0、1ないし4、mは1ないし3、nは0、1ないし4、xは0ないし2、そしてyは0ないし6であり、この場合k、1、n、x及びyは分数であつてもよく、1+xの合計はn・mである)で表わされるラジカルイオン塩。

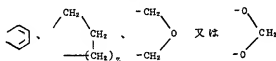
2. M^{m⊕}がテトラ-C₁~C₄-アルキルアンモニウム、テトラフェニル-C₁~C₃-アルキルアンモニウム、フェニル-C₁~C₃-アルキルトリス-C₁~C₄-アルキルアンモニウム、C₁~C₄-アルキルピリジニウム、N-(フェニル-C₁~C₂-アルキル)-ピリジニウム、キノリニウム、N-C₁~C₄-アルキルキノリニウム、N-(フェニル-C₁~C₃-アルキル)-キノリニウム、

イソキノリニウム、 $N-C_1 \sim C_4$ -アルキルイソキノリニウム、 $N-(\text{フェニル}-C_1 \sim C_3\text{-アルキル})$ -イソキノリニウム、フエナジニウム、 $N-C_1 \sim C_4$ -アルキルフエナジニウム又は $N-(\text{フェニル}-C_1 \sim C_3\text{-アルキル})$ -フエナジニウムのイオンであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載のラジカルイオン塩。

3. $M^{m\oplus}$ が銅(I)イオン又は銀イオン又はテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラベンジルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、キノリニウム、ビリジニウム、 N -メチルビリジニウム、 N -エチルキノリニウム、 N -メチルキノリニウム、フエナジニウム又は N -メチルフエナジニウムのイオンであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載のラジカルイオン塩。
4. $M^{m\oplus}$ が銅(I)イオン又は銀イオン又はビリジニウム、 N -メチルビリジニウム、キノリニウム、 N -メチルキノリニウム、フエナジニウム又は

ルイオン塩。

7. R^1 、 R^2 及び R^3 がメチル基で R^4 が水素原子であるか、あるいは R^1 がメチル基、 R^2 が塩素原子又は臭素原子で R^3 及び R^4 が水素原子であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のラジカルイオン塩。
8. R^1 及び R^2 が一緒になって次式

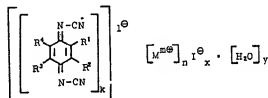


の基を意味し、 n は1又は2であり、そして融合芳香族環が非置換であるか、あるいは塩素原子、メチル基及び/又はメトキシ基によりモノ置換又はジ置換されており、そして R^3 及び R^4 が互いに無関係に水素原子、塩素原子又はメチル基であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のラジカルイオン塩。

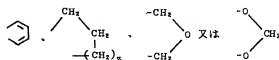
9. 次式

N -メチルフエナジニウムのイオンであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載のラジカルイオン塩。

5. R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がそれぞれ水素原子、弗素原子、塩素原子、メチル基又はメトキシ基であるか、あるいは R^1 が塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基又は三級ブチル基で、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のラジカルイオン塩。
6. R^1 及び R^2 が塩素原子、メチル基又はメトキシ基で、 R^3 及び R^4 が水素原子であるか、あるいは R^1 及び R^2 が塩素原子、メチル基、メトキシ基又はフェニル基で、 R^3 及び R^4 が水素原子であるか、あるいは R^1 及び R^2 が塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基又は三級ブチル基で、 R^3 及び R^4 が水素原子であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のラジカルイオン塩。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに無関係に水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、弗素原子、塩素原子又は臭素原子を意味し、ただし R^1 又は R^2 及び R^3 は三級ブチル基であつてもよく、及び/又は R^1 及び R^2 及び/又は R^3 及び R^4 はそれぞれ一緒になつて次式



の基を意味してもよく、 n は0、1、2又は3であり、さらに融合芳香族環は1又は2個の塩素原子、臭素原子、メチル基及び/又はメトキシ基により置換されていてもよく、 $M^{m\oplus}$ は m 価

のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、
すず、鉛、タリウム、アンモニウム、ホスホニ
ウム、アルソニウム又はスチボニウムのイオン
であり、 k は1ないし5、 l は0、1ないし4、
 m は1ないし3、 n は0、1ないし4、 x は0
ないし2、そして y は0ないし6であり、この
場合 k 、 l 、 n 、 x 及び y は分数であつてもよ
く、 $1+x$ の合計は $n+m$ である)で表わされ
るラジカルイオン塩を、合成樹脂の帯電防止仕
上げに、電池の電極材料又は蓄電池材料に、太
陽電池の製造に、燃料室に、光線の誘導に又は
電気部品の製造に使用する。方法。

発明の詳細な説明

本発明は、N,N'-ジシアノキノンジミンの
基礎とする新規なラジカルイオン塩に関する。

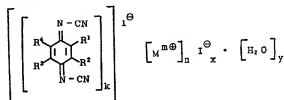
テトラシアノキノジメタン及び銅又は銀を基
礎とするラジカルイオン塩は公知である[Appl.
Phys. Lett. 3, 4, 5, (1979)、J. A. C. S. 102,
5659 (1980)、Chem. Skripta 17, 219

であり、さらに縮合芳香族環は1又は2個の塩
素原子、臭素原子、メチル基及び/又はメトキ
シ基により置換されていてもよく、 M^{m+} は m 価
のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、
すず、鉛、タリウム、アンモニウム、ホスホニ
ウム、アルソニウム又はスチボニウムのイオン
であり、 k は1ないし5、 l は0、1ないし4、
 m は1ないし3、 n は0、1ないし4、 x は0
ないし2、そして y は0ないし6であり、この
場合 k 、 l 、 n 、 x 及び y は分数であつてもよ
く、 $1+x$ の合計は $n+m$ である)で表わされ
るラジカルイオン塩である。

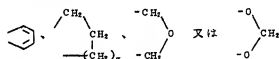
本発明の塩(I) (錯化合物)は、微結晶状態で
高い導電性(これは単結晶で明らかにしき
わめて高い)を有する。この塩(I)は、テトラシ
アノキノジメタン及び銅又は銀を基礎とする既
知のラジカルイオン塩と比較して、導電性にお
いて明らかに優れている。すなわち既知のTCNQ
・Cu塩は導電性が 0.0058 cm^{-1} (J. A. C. S.
84巻5374頁1962年)であるのに対し、

(1981)]。本発明はこれをさらに改良した
ものである。

本発明は、次式



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに無関係に
水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、
メトキシ基、エトキシ基、弗素原子、塩素原子
又は臭素原子を意味し、ただし R^1 又は R^1 及び
 R^3 は三級ブチル基であつてもよく、及び/又は
 R^1 及び R^2 及び/又は R^3 及び R^4 はそれぞれ一絡
になつて次式



の基を意味してもよく、 m は0、1、2又は3

対応する本発明のラジカルイオン塩(実施例3
7)は 0.028 cm^{-1} の導電性を有する。多数の
化合物(I)は 300°C 以上の温度で熱安定である。
したがって新規錯化合物は、例えば電気半導体
及び光伝導体としての使用、合成樹脂の帯電防
止仕上げ、電池における電極材料又は蓄電池材
料、太陽電池の製造、燃料室、光線の誘導及び
電気部品の製造に適する。本発明のラジカルイ
オン塩からの微結晶膜は、安定な電気の遮断要
素の製造に用いられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の組み合わせの個々の例
を次に示す。

- $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ 、F、Cl、メチル基又
はメトキシ基。
- $R^1 = \text{Cl}$ 、Br、メチル基、エチル基、メトキ
シ基、エトキシ基、フェニル基又は三級ブチ
ル基； $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ 。
- $R^1 = R^2 = \text{H}$ 、メチル基又はメトキシ基；
 $R^3 = R^4 = \text{Cl}$ 。
- $R^1 = R^2 = \text{Cl}$ 、メチル基、メトキシ基又はフェ

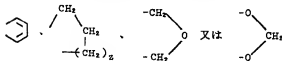
ニル基； $R^3 = R^4 = H$ 。

- e) $R^1 = R^2 = Cl$ 、 Br 、メチル基、エチル基、
メトキシ基、フェニル基又は三級ブチル基；
 $R^3 = R^4 = H$ 。

- f) $R^1 = R^2 = R^3 =$ メチル基； $R^4 = H$ 。

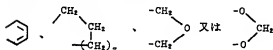
- g) $R^1 =$ メチル基； $R^2 = Cl$ 又は Br ； $R^3 = R^4 = H$ 。

- h) R^1 及び R^4 が一緒になつて次式の基



ただし z は0、1、2又は3であり、縮合芳香族環は非置換であるか、あるいは1又は2個の塩素原子、メチル基及び／又はメトキシ基により置換されている； R^3 及び R^4 は互いに無関係に H 、 Cl 又はメチル基。

- i) R^1 及び R^4 ならびに R^3 及び R^4 がそれぞれ一緒になつて次式の基



～ C_1 -アルキルアンモニウム、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルビリジニウム、 N -フェニル- $C_1 \sim C_3$ -アルキルビリジニウム、キノリニウム、 N - $C_1 \sim C_4$ -アルキルキノリニウム、 N -フェニル- $C_1 \sim C_2$ -アルキルキノリニウム、ならびに対応するイソキノリニウム化合物、フエナジニウム、 N - $C_1 \sim C_4$ -アルキルフエナジニウム及び N -フェニル- $C_1 \sim C_3$ -アルキルフエナジニウム。

ホスホニウム、アルソニウム及びスチボニウムのイオンとしては、特にトリフェニル化合物から誘導されたものが好ましい。

M^{m+} の個々の例は次のものである。 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Tl^+ 、 Tl^{3+} 、トリフェニルメチルホスホニウム、トリフェニルメチルアルソニウム、トリフェニルメチルスチボニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロ

ただし z は0、1、2又は3であり、縮合芳香族環は非置換であるか、あるいは1又は2個の Cl 、メチル基及び／又はメトキシ基により置換されている。

M^{m+} として用いられるもの：酸化還元電位が銀のそれと同じか又はそれ以下である金属の金属イオン、アンモニウム、ホスホニウム、アルソニウム及びスチボニウムのイオン。

金属イオンとしては、アルカリ金属例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウム、アルカリ土類金属例えばカルシウム、ストロンチウム及びバリウム、遷移金属例えばクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀、カドミウム及び水銀、ならびにすず、鉛及びタリウムの各イオンがあげられる。

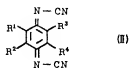
M^{m+} のためのアンモニウムの例は次のものである。テトラ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルアンモニウム、テトラフェニル- $C_1 \sim C_3$ -アルキルアンモニウム、フェニル- $C_1 \sim C_3$ -アルキルトリス- C_1

ビルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラベンジルアンモニウム、テトラ(2-フェニルエチル)-アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、ビリジニウム、 N -メチル-及び N -エチルビリジニウム、 N -メチル-2-メチルビリジニウム、 N -メチル-3-メチルビリジニウム、 N -メチル-4-メチルビリジニウム、 N -ベンジルビリジニウム、キノリニウム、 N -メチル-、 N -エチル-及び N -ベンジルキノリニウム、フエナジニウム、 N -メチル-、 N -エチル-及び N -ベンジルフエナジニウム。

M^{m+} としては次のものが特に好ましい。銅(I)一及び銀(I)一イオン、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラベンジルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、キノリニウム、ビリジニウム、 N -メチルビリジニウム、 N -エチルキノリニウム、 N -メチルキノリニウム、フエナジニウム、 N -メチルフェ

ナジニウム。その中でも特に銅(I)、銀(I)、ビリジニウム、N-メチルビリジニウム、キノリニウム、N-メチルキノリニウム、フエナジニウム及びN-メチルフエナジニウムが優れている。

本発明のラジカルイオン塩(I)は、種々の方法により製造できる。例えば次式、



のN,N'-ジシアノキノンジイミン(式中のR¹、R²、R³及びR⁴は前記の意味を有する)を、前記カチオンM^陽のハロゲン化物好ましくはヨウ化物と1:0.5ないし1:3のモル比で、溶剤中で場合により熱時に反応させる。溶剤としては、例えばジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、1,1,1-トリクロルエタン、アセトニトリル、ベンゾール、トルオール、クロルベンゾール又はジクロルベンゾールが用い

は、電解の時間及び電解に用いられる溶剤への化合物Iの溶解度に左右される。なぜならば導電性塩を含有する電解溶液からの溶解している塩(I)の単離はきわめて困難だからである。

本発明のラジカルイオン塩(I)は、式IIのN,N'-ジシアノキノンジイミンのリチウム塩を前記カチオン(M^陽)の塩と、溶剤例えばメタノール、エタノール、プロパノール、水、アセトニトリル又はこれら溶剤の混合物の中で反応させることによつても製造できる。

本発明のラジカルイオン塩から成る微結晶の調製は、既知の手段により、N,N'-ジシアノキノンジイミンの前記溶剤中の溶液に、金属体を好ましくは高められた温度で浸漬することにより行われる。

下記実施例中の収率は理論値に対する%である。電気伝導度は粉末の圧搾物又は単結晶について測定したものである。

られる。生成したラジカルイオン塩は、常法により吸引濾過して単離する。

その際か本発明のラジカルイオン塩(I)の製造は、式IIのN,N'-ジシアノキノンジイミンを金属M(好ましくは粉末状)とモル比1:1ないし1:0.2において、~~前記の~~金属に対し不活性な溶剤の中で、場合により高められた温度で反応させることによつても行われる。生成したラジカルイオン塩は、常法により吸引濾過して単離される。

本発明のラジカルイオン塩(I)はさらに、式IIのN,N'-ジシアノキノンジイミン及び前記カチオン(M^陽)の塩を前記の溶剤中に含有する溶液を、室温と-30℃の間の温度で電気分解することによつて製造できる。温度はN,N'-ジシアノキノンジイミンの溶解度に依存する。電解は好ましくは分解をできるだけ避けるため、0℃以下特に-10~-30℃の温度で行われる。この場合もラジカルイオン塩は、常法により吸引濾過して単離される。ラジカルイオン塩の収率

実施例1

アセトニトリル中のヨウ化リチウム1.54g(10.0ml)の濾過した溶液に、撹拌しながらN,N'-ジシアノ-1,4-ベンゾキノンジイミン15.6mg(100mモル)の溶液を滴加する。10分間撹拌したのち吸引濾過し、アセトニトリルで洗浄する。対応するラジカルイオン塩が淡紫色粉末の形で9.8mg(52%)単離され、このものは234℃で分解する。

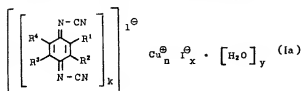
元素分析: C₈H₄I_{2.05}Li_{1.05}N₄O

	C	H	I	N
計算値(%)	50.81	3.20	4.93	29.64
実測値(%)	51.43	3.19	3.93	28.98

実施例2~9

アセトニトリル中のN,N'-ジシアノキノンジイミン(I)の溶液に、アセトニトリル中のヨウ化銅(II)の溶液を添加する。沈殿した暗色の沈殿を吸引濾過し、アセトニトリルで洗浄する。使用するN,N'-ジシアノキノンジイミン(I)を、第1表の2~5欄により示す。

得られるラジカルアニオン塩は一般式



で表わされ、 k 、 l 、 n 、 x 及び y の意味は、

第1表の6～10欄に示される。表中で塩(Ia)

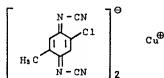
は、分解点及び元素分析により示される。

第 1 表

実施例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	k	l	n	x	y	元 素 分 析 [%]			他の元素	分解点 [°C]	収率 [理論値%]	電気伝導度 σ [S cm ⁻¹]
										C	H	N				
2	H	H	H	H	1	1	1	0	0	44.20	1.63	25.04	Cu: 28.2	ab265	75	
3	CH ₃	H	H	H	1	1	1	0	0	45.81	2.69	23.45	Cu: 25.2	ab205	60	
4	CH ₃	CH ₃	H	H	1.5	1	1	0	0	51.47	3.59	23.83		ab205	51	
5	CH ₃	H	CH ₃	H	2	1	1	0	0	55.91	3.61	26.07		ab229	87	
6	OCH ₃	H	OCH ₃	H	3	2	2	0	0	46.78	3.09	21.96		ab280	78	
7	Cl	H	Cl	H	1.63	1	1	0	0	36.44	0.67	21.25		>550	46	2.5
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	1.75	0.91	1	0.09	0	54.91	4.19	23.27	I: 28.1	ab173	85	
9	-(CH=CH) ₂ -	H	H	H	1.10	0.4	2	1.6	0	28.26	0.92	11.21	I: 56.78	>550	54	1.3·10 ⁻²
10	Cl	H	CH ₃	H	2	1	1	0	0	42.47	1.81	21.42		>550	98	0.4
11	-(CH=CH) ₂ -	H	H	H	5	4	4	0	0	55.23	3.82	21.40		>350	78	

実施例 12

実施例 1 と同様 に操作し、ただしテトラヒドロフラン中の臭化銅(II)の溶液を使用し、これに 2-クロル-5-メチル-N,N'-ジシアノ-1,4-ベンゾキノンジイミンの溶液を滴加する。次式



のラジカルイオン塩が 93% の収率で得られる。融点 $> 350^\circ\text{C}$ 。電気伝導度: $0.48 \cdot \text{cm}^{-1}$ (粉末)。

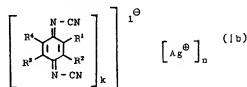
元素分析: $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{ClCu}$

	C	H	N
計算値 (%)	45.73	2.13	23.70
実測値 (%)	45.40	1.85	23.42

実施例 13 ~ 15

N,N'-ジシアノキノンジイミン(II)を、アセト

ニトリル中の銀粉末と共に窒気で攪拌する。不溶分を吸引過濾する。使用する N,N'-ジシアノキノンジイミンは、第 2 表の第 2 ~ 5 欄で R¹ ないし R⁴ により示される。得られるラジカルイオン塩は、次の一般式に相当する。



この式中、k、n 及び γ の意味は第 6 ~ 9 欄に示される。第 2 表で塩 (1b) は、分解点、元素分析及び電気伝導度により示される。

第 2 表

実施例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	k	n	元素分析 [%]			分解点 [°C]	電気伝導度 σ [S·cm ⁻¹]
							C	H	N		
13	H	H	H	H	1	1	36.41	1.32	20.86	>350	$1.7 \cdot 10^{-2}$
14	Cl	H	Cl	H	1.1	1	30.05	0.36	16.93	>350	1.98
15	H	H	Cl	H	1.62	1	32.95	0.69	19.22	>350	$8 \cdot 10^{-2}$

実施例 16

液体 60 ml を収容できる 2 個の 04 - ガラス
戸板により 3 室に分けられた電槽内で、電解を
行う。各室は互いに無関係に保護ガス中で、充
填され又は空にされる。電極は外側の室内にあ
る。3 分割により、陽極で生成した副生物が陰
極室に侵入することが防止される。

電極としては $20 \times 10 \times 1$ mm の 2 個の白金
板が用いられる。電極及び電槽は各使用の前に、
5% 過酸化水素及び濃硫酸の混合物を用いて
洗浄される。次いで水洗したもの、痕跡の酸を
除くため、電槽を蒸留水で 1 日間洗浄する。次
いで電槽を 120°C で乾燥する。

電流の供給は、電流が $0 \sim 250 \mu\text{A}$ の間に
調整されうる一定の電源を用いて行われる。電
槽を加熱可能な浴中に置くことにより、電解を
定温度された温度で行うことができる。

電解のためには、電槽の 3 個の室のすべてに、
アセトニトリル 60 ml 中の N,N'-ジシアノ-2,5-
ジメチル-1,4-ベンゾキノンジイミン 92

mg ($500 \mu\text{mol}$) 及び硝酸銀 170 mg (1.0
 0 mmol) の溶液を装入し、室温で電流強度 3
 μA で電解を行う。陰極で長さ 5 cm までの細い
針状結晶が成長する。80 時間後に融点 205
 $^\circ\text{C}$ (分解) の濃黒色針状晶の形で銀塩が 12 mg
(10%) 単離される。

元素分析: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{AgN}_4$ (476.5)

	C	H	N
計算値 (%)	50.43	3.59	25.53
実測値 (%)	50.42	3.29	22.91

過度の還元を避けるため、溶液を最後まで電
解することはない。

実施例 17

アセトニトリル中の N,N'-ジシアノ-2,5-
ジクロル-1,4-ベンゾキノンジイミン 68 mg
($302 \mu\text{mol}$) 及びテトラメチルアンモニウ
ム-テトラフルオロボレート 568 mg (227
 mmol) の溶液を、 -25°C で $50 \mu\text{A}$ の電流
強度を用いて電解を行う。40 時間後に陰極で
析出した黒色で金属光沢を有する 2 mm までの長

さを有する針状晶を集め、ジエチルエーテルで
洗浄する。融点 220°C (分解) のラジカル塩
が 20 mg (25%) 得られる。

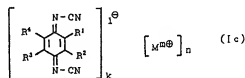
元素分析: $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{AgN}_4$ (476.5)

	C	H	N
計算値 (%)	45.82	3.00	24.05
実測値 (%)	46.37	3.10	23.95

実施例 18 ~ 36

実施例 15 及び 16 と同様にして、第 3 表に
 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 により示される N,N'-ジシ
アノキノンジイミン(II)を、アセトニトリル中で
カチオン $\text{M}^{\text{m}+}$ を含有する塩と共に電解する。電
解は使用する N,N'-ジシアノキノンジイミン(II)
の溶解度に応じて、室温 (25°C) と $-20 \sim$
 -25°C の間の温度で行われる。I の収率は、電
解時間及び生成物(I)のアセトニトリル中の溶解
度によつて左右される。電解において得られる
導電性塩含有のアセトニトリル溶液から、溶解
している I を単離することはきわめて困難であ
る。

次式



のラジカルイオン塩が得られ、式中の k、 $\text{M}^{\text{m}+}$
及び n の意味は第 3 表に示される。得られる塩
(Ic) は第 9 ~ 12 欄に分解点及び元素分析に
より、そしてある場合には電気伝導率により示
される。

第 3 表

実施例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M [⊕] *	k	n	元素分析 [%]			分解点 [°C]	収率 (理論値 %)	電気伝導度 σ [S・cm ⁻¹]
								C	H	N			
18	H	H	H	H	Ag [⊕]	1	1	36.41	1.38	21.04	ab270	8	
19	CH ₃	CH ₃	H	H	Ag [⊕]	1	1	41.24	2.61	19.29	ab205	8	
20	CH ₃	H	CH ₃	H	Ag [⊕]	2	1	50.42	3.29	22.91	205	10	18
21	CH ₃	H	Cl	H	Ag [⊕]	2	1	41.41	1.88	21.41	ab207	38	
22	Cl	H	Cl	H	Ag [⊕]	1.7	1	33.25	0.20	19.70	ab305	24	
23	Br	H	Br	H	Ag [⊕]	3	2	25.03	1.06	14.35	>350	15	
24	Cl	H	Cl	H	TMA [⊕]	2	1	46.37	3.10	23.95	ab220	25	2・10 ⁻²
25	Br	H	Br	H	TMA [⊕]	3	2	35.82	2.89	17.43	ab205	6	
26	Cl	H	Cl	H	NMC [⊕]	1.7	1	54.13	2.30	20.68	ab217	45	0.1
27	Br	H	Br	H	NMC [⊕]	5	4	45.01	2.23	15.36	198	19	
28	Br	H	Br	H	NMC [⊕]	3	2	42.67	2.02	16.09	ab218	43	
29	Cl	H	Cl	H	C [⊕]	1	1	57.16	2.81	20.11	ab126	25	
30	H	H	H	H	NMP [⊕]	2	1	68.53	3.89	27.25	125	8	
31	Cl	H	Cl	H	NMP [⊕]	1	1	68.67	3.09	19.83	149	26	
32	Br	H	Br	H	NMP [⊕]	1	1	47.10	2.47	15.85	ab121	7	
33	CH ₃	H	Br	H	Ag [⊕]	2	1	35.85	1.68	18.94	>350	45	
34	-(CH ₂) ₄ -	H	H	H	Cu [⊕]	5	4	55.11	3.73	21.84	>350	58	
35	Cl	H	Cl	H	Cu [⊕]	1	1	32.59	0.73	18.83	>350	22	0.08*
36	-(CH=CH) ₂ -	Cl	Cl	H	Ag [⊕]	1	1	56.89	1.02	14.21	>350	38	0.02*
37	OCH ₃	H	OCH ₃	H	Cu [⊕]	1	1	44.35	3.10	20.43	>350	22	0.7*
38	H	H	H	H	Cu [⊕]	1	1	43.24	1.85	25.59	>270	52	0.02*
39	CH ₃	H	Cl	H	Cu [⊕]	2	1	41.81	1.95	21.67	>350	46	30.0** 0.4
40	CH ₃	H	Br	H	Cu [⊕]	2	1	37.88	1.80	19.72	>350	86	0.5*

TMA[⊕] = テトラメチルアンモニウム、NMC[⊕] = N-メチルキノリニウム、C[⊕] = キノリニウム、NMP[⊕] = N-メチルピエラジニウム

* 微結晶状粉末について測定

** 単結晶について測定

第 1 頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
C 07 F 3/00		B-7457-4H
5/00		K-7457-4H
9/54		7055-4H
C 08 K 5/29	CAD	
	KAD	A-6845-4J
// C 07 D 307/87		6640-4C
317/66		7822-4C
H 01 B 1/06		8222-5E
H 01 L 31/04		D-6851-5F
H 01 M 4/60		2117-5H